

(19) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

(12) **Offenlegungsschrift**  
(10) **DE 196 18 121 A 1**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**H 01 M 8/12**

(21) Aktenzeichen: 196 18 121.6  
(22) Anmeldetag: 6. 5. 96  
(43) Offenlegungstag: 13. 11. 97

DE 196 18 121 A 1

(71) Anmelder:  
Siemens AG, 80333 München, DE

(72) Erfinder:  
Nölscher, Christoph, Dipl.-Phys. Dr.rer.nat., 90419  
Nürnberg, DE; Edelmann, Heiner, Dipl.-Ing. Dr.,  
91085 Weisendorf, DE; Reiter, Kurt, Dipl.-Ing., 91058  
Erlangen, DE; Chmelik, Parol, Dipl.-Ing., 91052  
Erlangen, DE

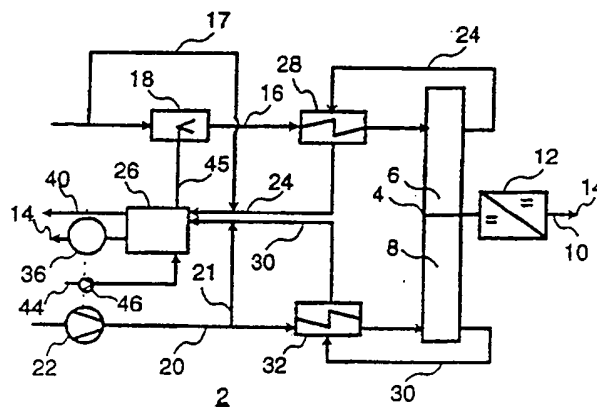
(56) Entgegenhaltungen:  
DE 41 37 968 A1  
WO 94 18 712 A1

BEST AVAILABLE COPY

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Verfahren und Anlage zur Energieerzeugung

(57) Bei einem Verfahren zum Betreiben einer Anlage (2) zur Energieerzeugung, die wenigstens ein Hochtemperatur-Brennstoffzellenmodul (4) umfaßt, dem eine weitere Anlage (26) zur Stromerzeugung nachgeschaltet ist, wird im Hochtemperatur-Brennstoffzellenmodul (4) ein durch Reformierung aus einem Brennstoff hergestelltes Reformat als Betriebsmittel für die Anlage (26) verwendet. Durch diese Maßnahme werden die Kosten für die Anlage (2) verringert.



DE 196 18 121 A 1

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren und eine Anlage zur Energieerzeugung.

Anlagen zur Energieerzeugung umfassen beispielsweise Hochtemperatur-Brennstoffzellenmodule, die wiederum mehrere Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapel mit einer Anzahl von Hochtemperatur-Brennstoffzellen umfassen.

Zum Betreiben einer solchen Anlage zur Energieerzeugung werden kohlenwasserstoffhaltige Brennstoffe, beispielsweise Erdgas, Heizöl, Naphtha oder Biogas, verwendet. Diese Brennstoffe müssen in der Regel für den Betrieb der Hochtemperatur-Brennstoffzellenmodule in geeigneter Weise aufbereitet, d. h. reformiert werden.

Die kohlenwasserstoffhaltigen Brennstoffe durchlaufen dabei vor einer kalten Verbrennung in dem Hochtemperatur-Brennstoffzellenmodul nach einer Befeuchtung einen Reformierungsprozeß, bei dem als gasförmige Reformationsprodukte hauptsächlich Kohlenmonoxid CO und Wasserstoff H<sub>2</sub> entstehen. Die Reformierung kann beispielsweise unter Zugabe von Wasser H<sub>2</sub>O in einer Dampfreformierung oder unter Zugabe von Kohlendioxid CO<sub>2</sub> in einer CO<sub>2</sub>-Reformierung ablaufen. Das auch als Reformat bezeichnete Gemisch aus gasförmigen Reformationsprodukten bildet ein geeignetes Brenngas für den Betrieb des Hochtemperatur-Brennstoffzellenmoduls.

Der Prozeß der Reformierung kann dabei extern oder intern, d. h. außerhalb oder innerhalb des Hochtemperatur-Brennstoffzellenmoduls, mit oder ohne Nutzung des Wärmeinhaltes eines Anoden- und oder Kathodenabgases des Hochtemperatur-Brennstoffzellenmoduls erfolgen.

Eine interne Reformierung ist beispielsweise aus dem Bericht "Verfahrenstechnik der Hochtemperatur-Brennstoffzelle" von E. Riensche, VDI-Berichte 1174 (1995), Seiten 63 bis 78, bekannt, bei der die Abwärme mit großem Wärmeinhalt, welche bei der kalten Verbrennung in dem Hochtemperatur-Brennstoffzellenmodul entsteht, für die interne Reformierung des Brennstoffes verwendet wird. Erfolgt die Reformierung in dem Hochtemperatur-Brennstoffzellenmodul aber außerhalb eines Anodenteils, so wird dies als indirekte interne Reformierung bezeichnet. Eine Reformierung im Anodenteil wird dementsprechend direkte interne Reformierung genannt.

Die aus dem Stand der Technik bekannten Anlagen zur Energieerzeugung sind für eine maximal hohe Brenngasausnutzung in der kalten Verbrennung oder für eine maximale Leistungsdichte des Hochtemperatur-Brennstoffzellenmoduls ausgelegt. Für eine maximal hohe Brenngasausnutzung wird das Brenngas, d. h. das in der Reformierung entstehende Reformat, soweit wie technisch möglich zum Zwecke der Nutzung innerhalb des Hochtemperatur-Brennstoffzellenmoduls verwendet. Bei einer Maximierung der Leistungsdichte des Hochtemperatur-Brennstoffzellenmoduls wird dieses mit einem Überschuß an Reformat betrieben, so daß am Ausgang des Hochtemperatur-Brennstoffzellenmoduls noch Reformat vorhanden ist, welches nicht in der kalten Verbrennung im Hochtemperatur-Brennstoffzellenmodul verbraucht wird.

Die Wärmeleistung dieses Reformats wird nach dem Stand der Technik entweder möglichst klein gehalten im Vergleich zur Wärmeleistung des verwendeten Brennstoffes, um so den elektrischen Wirkungsgrad und damit

den Stromanteil des Hochtemperatur-Brennstoffzellenmoduls möglichst hoch zu halten, oder die brennbaren Anteile des Reformats werden abgetrennt und als Brennstoff wieder dem Hochtemperatur-Brennstoffzellenmodul zugeführt.

Der Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde ein Verfahren zum Betreiben einer Anlage zur Energieerzeugung anzugeben, bei dem der Stromanteil des Hochtemperatur-Brennstoffzellenmoduls klein gehalten wird und dadurch die Kosten für die Anlage zur Energieerzeugung verringert werden. Außerdem soll eine Anlage zur Energieerzeugung mit diesen Eigenschaften angegeben werden.

Die erstgenannte Aufgabe wird gemäß der Erfindung gelöst mit einem Verfahren zum Betreiben einer Anlage zur Energieerzeugung, die wenigstens ein Hochtemperatur-Brennstoffzellenmodul umfaßt, dem eine weitere Anlage zur Stromerzeugung nachgeschaltet ist, bei dem im Hochtemperatur-Brennstoffzellenmodul ein durch Reformierung aus einem Brennstoff hergestelltes Reformat als Betriebsmittel für die Anlage verwendet wird, des Patentanspruches 1.

Die zweitgenannte Aufgabe wird gemäß der Erfindung gelöst mit einer Anlage zur Energieerzeugung mit wenigstens einem Hochtemperatur-Brennstoffzellenmodul, das einen Anodenteil mit einem Anodenabweg und einen Kathodenteil mit einem Kathodenabweg umfaßt, und einer Anlage zur Stromerzeugung, bei der die Anlage an dem Anodenabweg und/oder dem Kathodenabweg angeschlossen ist, des Patentanspruches 3.

Während des Betriebes der Anlage zur Energieerzeugung laufen in dem Hochtemperatur-Brennstoffzellenmodul zwei Prozesse zugleich ab, nämlich die elektrochemische Reaktion, eine kalte Verbrennung, und die Reformierung. Bei der Reformierung wird der Brennstoff, beispielsweise Methan CH<sub>4</sub>, mit Wasserdampf H<sub>2</sub>O zu Kohlenmonoxid CO und Wasserstoff H<sub>2</sub> bei einem Energieverbrauch von 203 kJ/Mol umgesetzt. Bei der kalten Verbrennung werden Kohlenmonoxid CO und Wasserstoff H<sub>2</sub> mit Sauerstoff O<sub>2</sub>, beispielsweise aus zugeführter Luft, zu Kohlendioxid CO<sub>2</sub> und Wasserdampf H<sub>2</sub>O umgesetzt, wobei elektrische und thermische Energie von 1003 kJ/(Mol Kohlenmonoxid CO und Wasserstoff 3H<sub>2</sub>) freigesetzt werden. Die thermische Energie wird für die interne oder externe Reformierung verwendet. Es wird mehr Methan CH<sub>4</sub> reformiert, als in dem Hochtemperatur-Brennstoffzellenmodul verbraucht wird.

Das in dem Hochtemperatur-Brennstoffzellenmodul nicht verbrauchte Reformat, welches am Ausgang des Hochtemperatur-Brennstoffzellenmoduls zur Verfügung steht, hat bei einer Reformierung mit Wasserdampf H<sub>2</sub>O einen um ungefähr 25% erhöhten Brennwert im Vergleich zum Brennstoff Methan CH<sub>4</sub>:

$$\frac{800 \text{ kJ / Mol} + 203 \text{ kJ / Mol}}{800 \text{ kJ / Mol}} = 1,25$$

Dieses Reformat wird als Betriebsmittel für die nachgeschaltete Anlage zur Stromerzeugung verwendet. Wird beispielsweise eine GuD-Anlage mit einem elektrischen Wirkungsgrad  $\eta_{el}$  von 60% bezogen auf die Wärmeleistung des zugeführten Betriebsmittels, z. B. Erdgas, verwendet, so führt die molare Brennwerterhöhung des Betriebsmittels um 25% zu einer Leistungssteigerung der GuD-Anlage im Vergleich zum Betrieb

der GuD-Anlage mit der anteiligen Menge Erdgas, aus der das Betriebsmittel entstanden ist.

Bei einer Zellspannung von 0,7 V hat eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle einen Bruttowirkungsgrad von 67%, bezogen auf das bei der kalten Verbrennung verbrannte Brenngas. Mit den restlichen 33% bei der kalten Verbrennung entstehenden Abwärme können somit pro Mol verbrannten Brenngases bis zu 1,3 Mol Brennstoff zusätzlich reformiert werden:

$$33\% \times (800 \text{ kJ/Mol}) / (203 \text{ kJ/Mol}) = 1,3.$$

Nach der Gleichung:

$$(0,67 \times 1 + 0,75 \times 1,3) / (1 + 1,3) = 71,5\%$$

ergibt sich dann ein Bruttowirkungsgrad von 71,5% für eine Anlage zur Energieerzeugung, die wenigstens ein Hochtemperatur-Brennstoffzellenmodul mit einer nachgeschalteten Anlage zur Stromerzeugung umfaßt. Dieser Wirkungsgrad der beanspruchten Anlage zur Energieerzeugung ist somit höher als derjenige einer GuD-Anlage mit einem Wirkungsgrad von 60% oder eines Hochtemperatur-Brennstoffzellenmoduls ohne nachgeschalteter Anlage zur Stromerzeugung mit einem Bruttowirkungsgrad von 67%.

Gegenüber ein auf maximale Brennstoffausnutzung ausgelegtes Hochtemperatur-Brennstoffzellenmodul sinkt der Stromanteil von 60 bis 80% auf bis zu ca. 40% und die anteiligen Kosten für das Hochtemperatur-Brennstoffzellenmodul verringern sich dadurch wesentlich.

Rechnet man mit einer Investitionskostengutschrift von DM 30,-/kW pro Prozentpunkt Wirkungsgradverbesserung gegenüber einer GuD-Anlage, so ist eine Erniedrigung der Gesamtkosten auf ca. DM 450,-/kW bei einem GuD-Preis von beispielsweise DM 500,-/kW und einem Brennstoffzellenpreis von DM 1600,-/kW, bei einem Betrieb mit einer Zellspannung von 0,8 V und einer Brenngasausnutzung von 80%, zu erwarten. Günstig wirkt sich dabei aus, daß die Hochtemperatur-Brennstoffzellen bei erniedrigter Zellspannung, beispielsweise 0,5–0,7 V, wegen der erhöhten Leistungsdichte kleiner und damit billiger gebaut werden können.

Werden als Anlagen zur Stromerzeugung kleinere GuD-Anlagen verwendet, so erhöht sich der Anlagenpreis pro kW und zugleich sinkt der GuD-Wirkungsgrad. Der Kostenvorteil der beanspruchten Anlage zur Energieerzeugung wird bei dieser Auslegung noch größer.

Vorzugsweise ist ein Leistungsverhältnis zwischen dem Hochtemperatur-Brennstoffzellenmodul und der Anlage zur Stromerzeugung variabel einstellbar. Bei einer vorgegebenen Leistung der Anlage zur Energieerzeugung kann eine Auslegung dieser Anlage durch eine Anpassung der Zellspannungen und der Brennstoffausnutzung in dem Hochtemperatur-Brennstoffzellenmodul realisiert werden. Bei einem Teillastbetrieb der Anlage zur Energieerzeugung wird das Absinken des Wirkungsgrades relativ zum Betrieb eines allein stehenden GuD-Kraftwerkes verzögert.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen wiedergegeben.

Zur weiteren Erläuterung der Erfindung wird auf das Ausführungsbeispiel der Zeichnung verwiesen, in deren einziger Figur eine Anlage zur Energieerzeugung mit einem Hochtemperatur-Brennstoffzellenmodul und einer nachgeschalteten Anlage zur Stromerzeugung sche-

matisch dargestellt ist.

Gemäß der Figur umfaßt eine Anlage 2 zur Energieerzeugung ein Hochtemperatur-Brennstoffzellenmodul 4 mit einem Anodenteil 6 und einem Kathodenteil 8. An dem Hochtemperatur-Brennstoffzellenmodul 4 ist ein Wechselrichter 12 angeschlossen, der den von dem Hochtemperatur-Brennstoffzellenmodul 4 erzeugten Gleichstrom in Wechselstrom umwandelt und über eine Leitung 10 an ein hier nicht weiter dargestelltes Stromnetz 14 abführt.

Über einen Anodenzuweg 16 wird der Anodenteil 6 des Hochtemperatur-Brennstoffzellenmoduls 4 mit einem Brennstoff, beispielsweise Methan  $\text{CH}_4$ , für eine kalte Verbrennung und mit Wasserdampf  $\text{H}_2\text{O}$  für eine im Hochtemperatur-Brennstoffzellenmodul 4 zugleich ablaufende Reformierung versorgt. In dem Anodenzuweg 16 ist eine Mischkammer 18 angeordnet.

Über einen Kathodenzuweg 20 wird der Kathodenteil 8 des Hochtemperatur-Brennstoffzellenmoduls 4 mit einem Oxidationsmittel, beispielsweise Luft aus der Umgebung, versorgt. In dem Kathodenzuweg 20 ist ein Verdichter 22 zum Einspeisen des Oxidationsmittels in den Kathodenteil 8 angeordnet.

Nach erfolgter Reformierung und kalter Verbrennung des Brennstoffes bzw. des Brenngases im Hochtemperatur-Brennstoffzellenmodul 4 wird das nichtverbrauchte Reformat, das Wasserstoff  $\text{H}_2$  enthält, über einen Anodenabweg 24 als Betriebsmittel in eine Anlage 26 zur Stromerzeugung eingespeist. In dem Anodenabweg 24 ist ein erster Wärmetauscher 28 angeordnet, in dem das nichtverbrauchte Reformat aus dem Anodenteil 6 des Hochtemperatur-Brennstoffzellenmoduls 4 den Brennstoff für den Anodenteil 6 in dem Anodenzuweg 16 erwärmt.

Der im Hochtemperatur-Brennstoffzellenmodul 4 nicht verbrauchte Sauerstoff  $\text{O}_2$  des Oxidationsmittels wird über einen Kathodenabweg 30 in die Anlage 26 eingespeist. In dem Kathodenabweg 30 ist ein zweiter Wärmetauscher 32 angeordnet. In dem zweiten Wärmetauscher 32 wird die Luft in dem Kathodenzuweg 20 durch den erwärmten Sauerstoff  $\text{O}_2$  aus dem Kathodenteil 8 des Hochtemperatur-Brennstoffzellenmoduls 4 erwärmt.

Die Anlage 26 zur Stromerzeugung ist an dem Anodenabweg 24 und dem Kathodenabweg 30 angeschlossen und somit dem Hochtemperatur-Brennstoffzellenmodul 4 nachgeschaltet.

In einer nicht dargestellten Ausführungsform kann die Anlage 26 entweder an den Anodenabweg 24 oder an den Kathodenabweg 30 angeschlossen werden.

Das Reformat besteht aus Kohlenmonoxid  $\text{CO}$  und Wasserstoff  $\text{H}_2$ , sowie Anteilen von Kohlendioxid  $\text{CO}_2$ , Wasser  $\text{H}_2\text{O}$  und nicht verwertetem Brennstoff. Das Reformat wird als Betriebsmittel für die nachgeschaltete Anlage 26 verwendet. Als Anlage 26 kann beispielsweise eine GuD-Anlage oder eine Wärmekraftmaschine eingesetzt werden.

Zum Betrieb der Anlage 2 zur Energieerzeugung kann ein Leistungsverhältnis zwischen dem Hochtemperatur-Brennstoffzellenmodul 4 und der Anlage 26 zur Stromerzeugung variabel eingestellt werden.

Über eine mechanische Verbindung 34 wird von der Anlage 26 ein elektrischer Generator 36 angetrieben und der erzeugte elektrische Strom an das nicht näher dargestellte elektrische Stromnetz 14 abgeführt.

Der Anlage 26 wird über eine Leitung 44 mit einer darin angeordneten Pumpe 46 zusätzlich Frischwasser zugeführt.

Das aus dem Betriebsmittel in der Anlage 26 auskondensierte Wasser wird zusammen mit dem Frischwasser in der Anlage 26 verdampft und über eine Leitung 45 in die Mischkammer 45 eingespeist, die in dem Anodenzuweg 16 angeordnet ist.

Der Wasserdampf befeuchtet und erwärmt in der Mischkammer 18 den Brennstoff für den Anodenteil 6 des Hochtemperatur-Brennstoffzellenmoduls 4.

Das bei der Verbrennung des Reformats in der Anlage 26 entstehende Kohlendioxid  $\text{CO}_2$  wird über eine Leitung 40 aus der Anlage 26 abgeführt.

Über eine Leitung 17, die zwischen dem ersten Wärmetauscher 28 und der Anlage 26 in den Anodenabweg 24 mündet, kann der Brennstoff unmittelbar in Anlage 26 eingespeist werden. Außerdem kann über eine Leitung 21, die zwischen dem Verdichter 22 und dem zweiten Wärmetauscher 32 aus dem Kathodenzuweg 20 abzweigt und zwischen dem zweiten Wärmetauscher 32 und der Anlage 26 in den Kathodenabweg 30 mündet, das Oxidationsmittel unmittelbar in die Anlage 26 eingespeist werden. Außer mit dem Reformat aus dem Hochtemperatur-Brennstoffzellenmodul 4 kann die Anlage 26 auch unmittelbar mit Brennstoff oder einem Gemisch aus dem Reformat und dem Brennstoff betrieben werden, beispielsweise bei einer Wartung des Hochtemperatur-Brennstoffzellenmoduls 4.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zum Betreiben einer Anlage (2) zur Energieerzeugung, die wenigstens ein Hochtemperatur-Brennstoffzellenmodul (4) umfaßt, dem eine weitere Anlage (26) zur Stromerzeugung nachgeschaltet ist, bei dem im Hochtemperatur-Brennstoffzellenmodul (4) ein durch Reformierung aus einem Brennstoff hergestelltes Reformat als Betriebsmittel für die Anlage (26) verwendet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem ein Leistungsverhältnis zwischen dem Hochtemperatur-Brennstoffzellenmodul (4) und der Anlage (26) variabel einstellbar ist.
3. Anlage (2) zur Energieerzeugung zum Durchführen eines Verfahrens nach einem der vorhergehenden Ansprüche mit wenigstens einem Hochtemperatur-Brennstoffzellenmodul (4), das einen Anodenteil (6) mit einem Anodenabweg (24) und einen Kathodenteil (8) mit einem Kathodenabweg (30) umfaßt, und einer Anlage (26) zur Stromerzeugung, bei der die Anlage (26) an dem Anodenabweg (24) und/oder dem Kathodenabweg (30) angeschlossen ist.
4. Anlage (2) zur Energieerzeugung nach Anspruch 3, bei der im Anodenabweg (24) ein erster Wärmetauscher (28) vorgesehen ist.
5. Anlage (2) zur Energieerzeugung nach einem der Ansprüche 3 oder 4, bei der im Kathodenabweg (30) ein zweiter Wärmetauscher (32) vorgesehen ist.
6. Anlage (2) zur Energieerzeugung nach einem der Ansprüche 3 bis 5, bei der in einem Anodenzuweg (16) eine Mischkammer (18) vorgesehen ist.
7. Anlage (2) zur Energieerzeugung nach einem der Ansprüche 3 bis 6, bei der die Anlage (26) eine GuD-Anlage ist.
8. Anlage (2) zur Energieerzeugung nach einem der Ansprüche 3 bis 6, bei der die Anlage (26) eine Wärmekraftmaschine ist.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

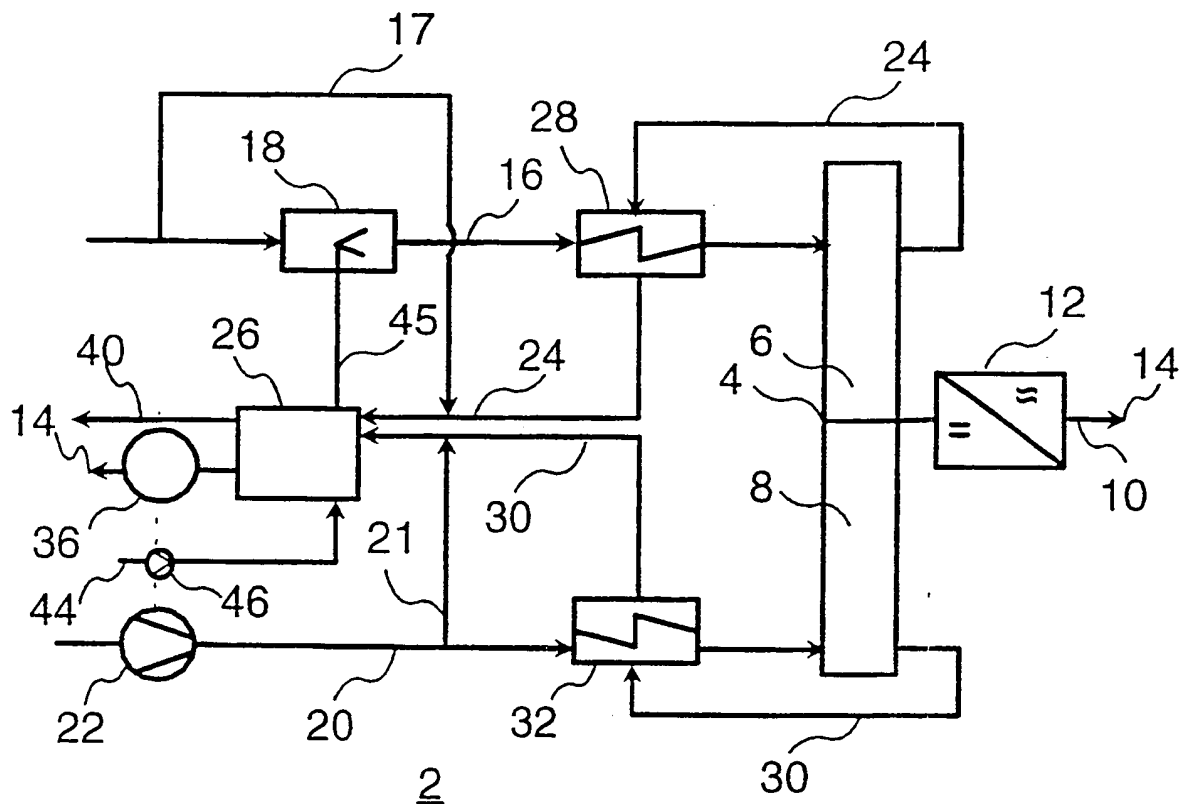


FIG 1